

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-092149
(43)Date of publication of application : 09.04.1996

(51)Int.Cl.
C07C 49/12
B01J 31/02
B01J 31/02
C07C 45/72
C07C 49/16
C07C 49/175
C07C 49/213
C07C 49/227
C07C 49/255
C07C205/45
C08K 5/07
C08L101/00
// C07B 61/00

(21)Application number : 07-196831 (71)Applicant : BASF AG
(22)Date of filing : 01.08.1995 (72)Inventor : MEIXNER HUBERT DR
REUTER WOLFGANG
HAHN ERWIN
KOENIGSTEIN VOLKER DR

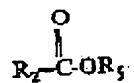
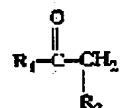
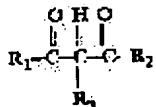
(30)Priority
Priority number : 94 4427512 Priority date : 03.08.1994 Priority country : DE

(54) PRODUCTION OF 1,3-DIKETONE, LIQUID STABILIZER CONTAINING THE KETONE, PLASTIC MATERIAL AND PLASTIC

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce the subject compound excellent in storage stability, free from the troubles of light sensitivity and darkening of products, and useful as a stabilizer for plastic in an easily producible and less expensive process by carrying out a Claisen condensation in a specific temperature range.

SOLUTION: A linear 1,3-diketone of formula I [R1 and R2 is a 1-20C alkyl, a (substituted) phenyl, a halogen, hydroxy, NO₂, a 7-9C alkyl or AXR₄ [A is a (substituted) 1-12C alkylene, a phenylene, a halogen, hydroxy or NO₂; X is O or S; R4 is H, a 1-18C alkyl, a (substituted) phenyl, a halogen, hydroxy or a 7-9C phenylalkyl]; R3 is H or same as R1] is subjected to a Claisen condensation with a ketone of formula II, and an ester of formula III [R5 is a 1-5C alkyl, a (substituted) phenyl or a halogen] or a cyclic ester of formula IV [(m)=2-10] in the presence of a base (a hydride of alkali or alkaline earth metal, or an alkali or alkaline earth metal 1-5C alcoholate) in an insoluble solvent or a solvent mixture at 95-150° C to obtain the objective compound.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than withdrawal
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application] 21.10.1997

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-92149

(43)公開日 平成8年(1996)4月9日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 7 C 49/12
B 0 1 J 31/02
C 0 7 C 45/72
49/16

識別記号 庁内整理番号
9049-4H
X
101 X

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数19 OL (全6頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-196831

(22)出願日 平成7年(1995)8月1日

(31)優先権主張番号 P 4 4 2 7 5 1 2. 9

(32)優先日 1994年8月3日

(33)優先権主張国 ドイツ (DE)

(71)出願人 590001212
ビーエースエフ アクチエンゲゼルシャ
フト
ドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハ
ーフェン カールーボッシュストラーゼ
38
(72)発明者 フーベルト マックスナー
ドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハ
ーフェン エディッヒハイマー シュトラ
ーゼ 45
(74)代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 1, 3-ジケトンの製造方法、該ケトンを含有する液体安定剤、プラスチック材料およびプラスチック

(57)【要約】

【課題】 プラスチックの安定剤として使用される、置換基がC₁～C₂₀アルキル、フェニル等である1, 3-ジケトンを簡単かつ廉価に製造する。

【解決手段】 相当するケトンと相当するエステルとを、塩基としてアルカリ一またはアルカリ土類金属水素化物またはC₁～C₅アルカリ一またはアルカリ土類金属アルコラートの存在下、不活性溶媒または溶媒混合物中で、95～150℃の範囲内の温度においてクライゼン縮合させることによって製造する。

【効果】 クライゼン縮合の反応生成物を、高度の精製せずに、液体安定剤の成分として使用することができる。

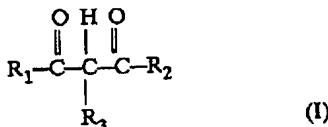
I

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(I)

【化1】

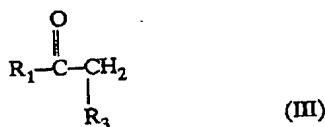


[式中 R₁ および R₂ はたがいに独立に C₁～C₂₀ アルキル、フェニル、ハロゲン、ヒドロキシ、NO₂、C₁～C₄ アルキルおよび/または C₁～C₄ アルコキシによって置換されたフェニル、C₇～C₉ フェニルアルキルを表わすかまたは式 (I)]

-A-X-R₄ (II)

(ここで A は C₁～C₁₂ アルキレン、フェニレン、ハロゲン、ヒドロキシ、NO₂、C₁～C₄ アルキルおよび/または C₁～C₄ アルコキシによって置換された C₁～C₁₂ アルキレンを表わし、X は酸素または硫黄を表わしかつ R₄ は水素、C₁～C₁₈ アルキル、フェニル、ハロゲン、ヒドロキシ、C₁～C₄ アルキル、NO₂ および/または C₁～C₄ アルコキシによって置換されたフェニルまたは C₇～C₉ フェニルアルキルを表わす] の基を表わし、R₃ は水素、C₁～C₂₀ アルキル、フェニル、ハロゲン、ヒドロキシ、C₁～C₄ アルキル、NO₂ および/または C₁～C₄ アルコキシによって置換されたフェニルまたは C₇～C₉ フェニルアルキルを表わす] で示される線状 1, 3-ジケトンを、式 (III)]

【化2】



のケトンと式 (IV)

【化3】



のエステル [R₅ は C₁～C₅ アルキル、フェニル、またはハロゲン、C₁～C₄ アルキルまたはヒドロキシによって置換されたフェニルを表わす] 、または式 (I) 中の R₂ が - (CH₂)_n OH を表わす場合、式 (V)]

【化4】



の環状エステル [式中 m は 2～10 を表わす] とを、塩基としてアルカリーやアルカリ土類金属水素化物または C₁～C₅ アルカリーまたはアルカリ土類金属アルコラートの存在下、不活性溶媒または溶媒混合物中のク

ライゼン縮合により製造する方法において、クライゼン縮合を 95～150℃ の範囲内の温度で実施することを特徴とする線状 1, 3-ジケトンの製造方法。

【請求項2】 生成した R₅-OH を反応混合物から除去することを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 生成した塩を、反応混合物を強酸で処理することにより式 (I) の遊離酸に変え、その際遊離酸の生成によって生じた副生成物を有機反応生成物から分離することを特徴とする請求項1または2記載の方法。

【請求項4】 生成した有機反応生成物を高度の精製ないしは単離せずに不純な有機反応生成物として取得することを特徴とする請求項2または3記載の方法。

【請求項5】 不純な有機反応生成物 (化合物 I の 1, 3-ジケトン) を他の安定剤成分と液状安定剤に処理しおよび/またはこの不純な有機反応生成物にキレート生成金属塩を添加することを特徴とする請求項4記載の方法。

【請求項6】 キレート生成金属塩としてアルカリーやアルカリ土類系列ないしは周期系第3主族および第2亜族の1種または数種の金属を使用することを特徴とする請求項5記載の方法。

【請求項7】 キレート生成金属塩を、キレート生成金属塩対 1, 3-ジケトンのモル比が 0 : 1～1 : 3, 3 であるような量で添加することを特徴とする請求項5または6記載の方法。

【請求項8】 R₁ および R₂ がたがいに独立に C₁～C₂₀ アルキル、フェニル、(C₁～C₄ アルキル) または式 (II) の基を表わし、A は C₁～C₆ アルキレンを表わし、R₄ は水素、C₁～C₁₈ アルキル、フェニルまたは (C₁～C₄ アルキル) フェニルを表わし、R₃ は水素および C₁～C₄ アルキルを表わし、殊に R₁ および R₂ が互いに独立に C₁～C₁₈ アルキル、フェニルまたは式 (II) の基を表わし、R₄ は水素、フェニルまたは C₁～C₁₈ アルキルを表わし、R₃ は水素を表わし、特に R₁ および R₂ フェニルまたは式 (II) の基を表わし、R₄ はフェニルを表わし、X は O を表わすことを特徴とする請求項1から7までのいずれか1項記載の方法。

【請求項9】 共安定剤として請求項1によるクライゼン縮合、高度精製されていない有機成分を含有する、プラスチック。

【請求項10】 請求項1から8までのいずれか1項により製造された未精製の有機反応生成物を含有する請求項9記載のプラスチック。

【請求項11】 クライゼン縮合の有機成分をキレート生成金属塩と一緒に含有する請求項9または10記載のプラスチック。

【請求項12】 共安定剤としてクライゼン縮合の未精製有機成分を含有する請求項9から11までのいずれか1項記載のプラスチック。

【請求項13】 請求項1の上位概念部に定義されてい

るようなクライゼン縮合の、高度の精製せずに生じた有機成分とキレート生成金属塩との混合物を含有することを特徴とするプラスチック、殊にハロゲン含有プラスチック

クライゼン縮合の未精製有機成分 (1, 3-ジケトン)

$C_8 \sim C_{18}$ カルボン酸の Ca - または Ba 石鹼

$C_8 \sim C_{18}$ カルボン酸の Zn 石鹼

有機亜リン酸エステル

場合によりエポキシド、酸化防止剤、軟化剤、溶媒を有することを特徴とする請求項 13 記載の液体安定剤。

【請求項 15】 キレート生成金属塩として、アルカリ一、アルカリ土類系列ないしは周期系第 3 主族および第 2 副族の 1 種または数種の金属を含有することを特徴とする請求項 13 または 14 記載の液体安定剤。

【請求項 16】 使用したキレート生成金属塩対 1, 3-ジケトンのモル比が 0 : 1 ~ 1 : 3, 3 であることを特徴とする請求項 13 から 15 までのいずれか 1 項記載の液体安定剤。

【請求項 17】 プラスチック、殊にハロゲン含有プラスチック、特に PVC および少なくとも 1 種の液体安定剤を含有するプラスチック材料において、請求項 13 から 16 までのいずれか 1 項記載の液体安定剤を含有することを特徴とするプラスチック材料。

【請求項 18】 請求項 13 から 16 までのいずれか 1 項記載の液体安定剤が、プラスチック 100 重量部に対して 1 ~ 7 重量部の量で存在することを特徴とする請求項 17 記載のプラスチック材料。

【請求項 19】 液体安定剤がジベンゾイルメタンおよび/またはステアロイルベンゾイルメタンを含有することを特徴とする請求項 17 または 18 記載のプラスチック材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、クライゼン縮合による 1, 3-ジケトンの製造方法に関する。さらに、本発明はプラスチックの安定化のためにこの反応の有機反応生成物の使用にも関する。本発明の対象は、プラスチック、殊にハロゲン含有プラスチック、たとえばポリ塩化ビニール (PVC) 用の安定剤組成物である。

【0002】

【従来の技術】 たとえばジベンゾイルメタンのような 1, 3-ジケトンは、PVC 用添加剤として公知である。ヨーロッパ特許 (E P - A) 第 454624 号には、かかる 1, 3-ジケトンの製造方法ならびに PVC 中でのその使用が記載されている。この場合、クライゼン縮合による反応は 0 ~ 30°C (E P - A 454624 の例 1)、15°C ないしは 30°C (例 2)、0 ~ 20°C (例 3)、15 ~ 30°C (例 4) の低い温度で行われる。

【0003】 たとえば "ロジアスタブ (Rhodias tab 登録商標)" として市場で入手しうるような固体

* ック、特に PVC の安定化に適当な液体安定剤。

【請求項 14】 下記成分:

1 ~ 5 重量部

5 ~ 50 重量部

2 ~ 35 重量部

0 ~ 55 重量部

ジベンゾイルメタンは、洗浄、晶出および再結晶を含め時間のかかる精製によって製造される。

【0004】 技術水準によるプラスチック安定剤として商業上使用するための 1, 3-ジケトンの製造は、費用がかかりかつ高価である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の課題は、製造が簡単でかつ格安である 1, 3-ジケトン安定剤を使用させることである。さらに、できるだけ高い、特に無制限の貯蔵安定性を有し、殊に感光性でなく、製品の黒ずみを有せず、従って遮光性の部屋ないしは容器中の保管を回避させる 1, 3-ジケトン安定剤製品が提供されるべきである。最後のことは、材料を PVC フィルム中に使用する場合に特に重要である。それというのも、さもないところに変質した材料を使用する場合、PVC フィルムの初色ならびに保色を受けることがあるからである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明により、ヨーロッパ特許 (E P - A) 第 454624 号に詳細に記載されているようなクライゼン縮合法から出発する 1, 3-ジケトンの製造方法が提供される。本発明方法は、ケトン / エステル縮合を 95 ~ 150°C の範囲内の温度で行うことの特徴とする。

【0007】 本発明による方法は請求項 1 に定義されている。その式、定義および略語は下記に関係がある。

【0008】 本発明によれば、下記の工程または手段の 1 つまたは幾つかを実施するかないしは下記の方法パラメーター範囲に 1 つまたは幾つかで作業するのが望ましい:

- 生成した R₅OH を反応混合物から除去、特に蒸留する。特に、これは反応混合物を強酸、殊に硫酸で処理することにより行われる。

【0009】 - これにより生じた副生成物を特に有機反応生成物から分離する。

【0010】 - 生成した有機反応生成物を高度の精製ないしは単離せずに不純な生成物として取得する。

【0011】 - 大体において不純な有機反応生成物を、この不純な有機反応生成物にキレート生成金属塩および場合により溶媒、殊にトルオールまたはキシロールを添加することによりさらに処理する。

【0012】 - キレート生成金属塩を、キレート生成金属塩対 1, 3-ジケトンのモル比が 0 : 1 ~ 1 : 3.

5

3、特に1:2の範囲内にあるような量で使用する。

【0013】本発明によれば、液体安定剤適用のための新規共安定剤(Co-Stabilizer)も提供される。この1,3-ジケトン共安定剤は、これが大体において、請求項1の上位概念部に定義されているようなクライゼン縮合の有機成分から、高度精製または最終精製せずに生じることにより優れている。この不純な材料は記載の目的に良く使用できかつ著しく低廉な製造のため、従来使用されかつ市場で入手しうる高度に精製された1,3-ジケトンに対する非常に魅力ある代替法であることが判明した。

【0014】最後に、本発明によれば、ここに定義されている共安定剤を含有するプラスチック材料も提供される。共安定剤の望ましい組成は上記に記載されている。これらのプラスチック材料中に使用される望ましいプラスチックはハロゲン含有プラスチック、殊に塩素含有プラスチック、とくにPVCである。ここに定義されたCo安定剤は、本発明によりプラスチック材料中に、特にプラスチック材料100重量部に対して1~7重量部の量で使用される。

10

* 20

1, 3-ジケトンないしは相応する量の金属ジケトネット	1~5重量部
C ₈ ~C ₁₈ カルボン酸のバリウム石鹼	5~50重量部
C ₈ ~C ₁₈ 脂肪酸の亜鉛石鹼	2~35重量部
有機亜リン酸エステル	0~55重量部

である。

【0018】エポキシド、軟化剤、酸化防止剤および溶媒のような他の添加剤を使用することもできる。

【0019】本発明による代表的な液体安定剤の調製のために、1,3-ジケトン3%をキシロール中の18%溶液としてならびにC₈~C₁₈脂肪酸40%を装入し、高めた温度(90~130°C)で金属水酸化物および金属酸化物(バリウムおよび亜鉛化合物)と反応させて金属石鹼およびキレート錯体にし、その際反応水および溶剤を蒸留する。亜リン酸エステルを添加し、溶液をシリカゲルを通して濾過した後に、液体安定剤が透明で低粘度の液体として残留する。

30

※

【表1】

下記酸の メチルエ斯特	溶 媒	塩 基	反応温度	收 率 DBM
安息香酸	エーテル	NaH/EtOH	15°C	5%
安息香酸	Essorisor® *	NaOMe	120°C	64%
安息香酸	Isopar-H® *	NaOMe	120°C	75%
安息香酸	Solvesso 100® *	NaOMe	120°C	86%
安息香酸	トルオール	NaOMe	100°C	85%
安息香酸	キシロール	NaOMe	125°C	95%
安息香酸	テトラヒドロフラン	K/BuOH	5°C	60%
ステアリン酸	キシロール	NaOMe	125°C	85%
ステアリン酸	テトラヒドロフラン	NaOMe	5°C	57%
ステアリン酸	ジオキサン	NaOMe	30°C	69%

*市場で入手しうるEssorisorないしはExxon社のベンジン留分

【0023】例

N₂雰囲気下、無水のキシロール1100g中に30%のナトリウムエタノラート(メタノール中)270g

(1.50モル)ならびにメチルベンゾエート204g

(1.50モル)を溶かし、メタノール蒸留した後1250g 5°Cでアセトフェノン150g(1.25モル)を少量

ずつ加える。生じたメタノーを蒸留し、混合物に20%の硫酸390gを加え、水相を分離した後、キシロール中18%のDBM溶液1447g(95%)が単離され

る。
【0024】

DSM溶液の

分析データ：

DSM18%(収率:DSM95%)
安息香酸 <5%
使用したエダクト <2%
溶剤としてのキシロール中)

【手続補正書】

【提出日】平成7年8月17日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項9

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項9】 共安定剤として請求項1によるクライゼン縮合の高度精製されていない有機成分を含有する、プラスチック。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項11

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項11】 クライゼン縮合の未精製有機成分をキレート生成金属塩と一緒に含有する請求項9または10記載のプラスチック。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項12

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項12】 共安定剤としてクライゼン縮合の未精製有機成分を含有する請求項9から11までのいずれか1項記載のハロゲン含有プラスチック。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項13

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項13】 請求項1の上位概念部に定義されているようなクライゼン縮合の、高度の精製せずに生じた有機成分とキレート生成金属塩との混合物を含有することを特徴とするプラスチックの安定化に適当な液体安定剤。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項17

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項17】 プラスチックおよび少なくとも1種の液体安定剤を含有するプラスチック材料において、請求項13から16までのいずれか1項記載の液体安定剤を含有することを特徴とするプラスチック材料。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 07 C 49/175 49/213 49/227 49/255 205/45		7537-4H		
C 08 K 5/07 C 08 L 101/00	KAQ			
// C 07 B 61/00		300		

(72)発明者 ヴォルフガング ロイター
ドイツ連邦共和国 ハイデルベルク アム
ブフェルヒェルハング 16

(72)発明者 エルヴィン ハーン
ドイツ連邦共和国 ハイデルベルク アム
ピュクセンアッカーハング 31

(72)発明者 フォルカー ケーニッヒシュタイン
ドイツ連邦共和国 マクスドルフ エップ
シュタイナーヴェーク 8